

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年12月27日 (27.12.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/98834 A1(51) 国際特許分類:
C08F 236/20, 214/18, H01L 21/027

G03F 7/039,

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 金子 勇
(KANEKO, Isamu) [JP/JP]; 武部洋子 (TAKEBE, Yoko)
[JP/JP]; 児玉俊一 (KODAMA, Syun-ichi) [JP/JP]; 〒
221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).(21) 国際出願番号:
PCT/JP01/05311(22) 国際出願日:
2001年6月21日 (21.06.2001)(25) 国際出願の言語:
日本語(74) 代理人: 泉名謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒
101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 烏本
鋼業ビル Tokyo (JP).(26) 国際公開の言語:
日本語(30) 優先権データ:
特願2000-185608 2000年6月21日 (21.06.2000) JP
特願2000-364489 2000年11月30日 (30.11.2000) JP(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝
子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED)
[JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12
番1号 Tokyo (JP).(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,

/続葉有/

(54) Title: RESIST COMPOSITION

(54) 発明の名称: レジスト組成物

(57) Abstract: A chemical amplification type resist composition which is excellent especially in transparency to light beams and dry etching resistance and gives a resist pattern excellent in sensitivity, resolution, evenness, heat resistance, etc. The resist composition is characterized by comprising: (A) a fluoropolymer having repeating units which have a structure formed by the cyclopolymerization of one molecule of a fluorinated diene and one molecule of a monoene and in which the monoene moieties each has a blocked acid group capable of regenerating the acid group by the action of an acid; (B) an acid-generating compound which generates an acid upon irradiation with light; and (C) an organic solvent.

(57) 要約:

化学增幅型レジストとして、特に光線に対する透明性、ドライエッティング性に優れ、さらに感度、解像度、平坦性、耐熱性等に優れたレジストパターンを与える下記レジスト用組成物を提供する。

含フッ素ジエンとモノエンの各1分子が環化重合した構造として表される繰り返し単位を有し、該繰り返し単位中のモノエン単位が酸により酸性基を再生することができるブロック化された酸性基を有する含フッ素ポリマー(A)、光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物(B)及び有機溶媒(C)を含むことを特徴とするレジスト組成物。

WO 01/98834 A1



AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCT gazetteの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明細書

レジスト組成物

＜技術分野＞

本発明は、新規な含フッ素ポリマーを含むレジスト組成物に関する。さらに詳しくはK r F レーザー光、A r F レーザー光等の遠紫外線、F₂ レーザー光等の真空紫外線、X線等の各種光線を用いる微細加工に有用な化学增幅型レジスト組成物に関する。

＜背景技術＞

近年、半導体集積回路の製造工程において、回路パターンの細密化に伴い高解像度でしかも高感度のレジスト材料が求められている。回路パターンが微細になればなるほど露光装置の光源の短波長化が必須である。250 nm以下のエキシマレーザー光を用いるリソグラフィー用途にはポリビニルフェノール系樹脂、脂環式アクリル系樹脂、ポリノルポルネン系樹脂等が提案されているが、充分なる解像性、感度を有するに至っていないのが現状である。

本発明の課題は、化学增幅型レジストとして特に波長200 nm以下の光線に対する透明性、ドライエッチング性に優れ、さらに感度、解像度、平坦性、耐熱性等に優れたレジストパターンを与えるレジスト組成物を提供することにある。

＜発明の開示＞

本発明は前述の課題を解決すべくなされた以下の発明である。

含フッ素ジエンとモノエンの各1分子が環化重合した構造として表される繰り返し単位を有し、該繰り返し単位中のモノエン単位が酸により酸性基を再生

することができるブロック化された酸性基を有する含フッ素ポリマー (A) 、光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物 (B) 及び有機溶媒 (C) を含むことを特徴とするレジスト組成物。

上記ブロック化された酸性基は、水酸基がブロック化された 1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基または水酸基がブロック化された 1-ヒドロキシ-1-メチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基であることが好ましい。また、上記ブロック化酸性基は、モノエンの重合性不飽和基に由来する炭素原子に直接結合したブロック化された水酸基であることも好ましい。

また、上記含フッ素ジエンは下記式 (1) で表される化合物 (ただし、Xは、酸素原子などの2価の原子または炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基を表す) であることが好ましい。



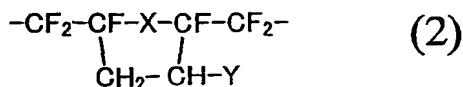
さらに、上記モノエンは、 $CH_2 = CH - Y$ で表されるビニル化合物 (Yは、ブロック化された酸性基もしくはブロック化された酸性基に変換できる基を有する1価の有機基、または、ブロック化された酸性基もしくはブロック化された酸性基に変換できる基、を表す) であることが好ましい。

＜発明を実施するための最良の形態＞

以下、本発明の組成物について具体的に説明する。

含フッ素ポリマー (A) は、含フッ素ジエン (以下、モノマー (a) ともいう) 、及び、酸により酸性基を再生することができるブロック化された酸性基を有するモノエンやブロック化された酸性基に変換できる基 (以下、前駆体基という) を有するモノエン (以下、これらをモノマー (b) ともいう) の各1分子を環化重合した構造として表される繰り返し単位を必須の部分構造として含有する。この環化重合は2分子環化重合とも呼ばれ、例えば後述 $CF_3 = C$

$F-X-CF=CF_2$ で表されるモノマー (a) と後述 $CH_2=CH-Y$ で表されるモノマー (b) との環化重合により以下の式 (2) に示す構造を有する繰り返し単位が生じる。



モノマー (a) / モノマー (b) の環化重合では、上記繰り返し単位とモノマー (b) のみのモノマー単位との交互重合ポリマーが生じやすい。すなわち、モノマー (a) / モノマー (b) のモル比が 1 / 2 で重合したポリマーが生じやすい。モノマー (a) がこのモル比 1 / 2 より過剰の場合、過剰のモノマー (a) が 1, 2-重合したモノマー単位が生じやすい。モノマー (b) がこのモル比 1 / 2 より過剰の場合、上記繰り返し単位とモノマー (b) のモノマー単位のみが 2 以上連続したブロックとを含むポリマーが生成する。上記の式 2 に示す繰り返し単位のみのポリマーを得ることは比較的困難である。

なお、モノマー (a) の重合反応により生成するモノマー単位を以下モノマー単位 (a) といい、同様にモノマー (b) のモノマー単位を以下モノマー単位 (b) という。上記繰り返し単位はモノマー単位 (a) とモノマー単位 (b) をそれぞれ 1 つ含む単位とする。

含フッ素ジエンとモノエンとを各 1 分子環化重合した式 (2) に示すような環状構造を有する繰り返し単位中に存在する、酸により酸性基を再生することができるブロック化された酸性基の部分構造を導入する方法は、直説法と間接法とに大別できる。なお、以下において、「ブロック化された酸性基」とは酸により酸性基を再生することができるブロック化された酸性基をいい、「ブロック化された水酸基」とは酸により水酸基を再生することができるブロック化された水酸基をいう。

ここで、直接法とは、酸により酸性基を再生することができる、ブロック化された酸性基を有するモノエン (モノマー (b)) をそのまま環化重合に使用

する方法である。

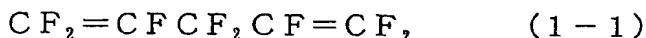
また、間接法とは、モノマー (a) と前駆体基を有するモノマー (b) とを環化重合させ、得られたポリマーの前駆体基をプロック化された酸性基に変換して含フッ素ポリマー (A) を得る方法である。例えば、モノマー (a) とカルボン酸ビニルとを環化重合させ、得られたポリマーを加水分解反応に供し、次いでポリマー中の生成した水酸基を酸によって水酸基に再生することができる基でプロックすることにより、プロック化された水酸基 (酸性基) を有する含フッ素ポリマー (A) を製造する方法である。

含フッ素ジエン (モノマー (a)) は 2 個の重合性不飽和基を有するフッ素化合物であり、2 個の重合性不飽和基は分子の両末端に存在することが好ましく、また 2 個の重合性不飽和基はそれぞれトリフルオロビニル基であることが好ましい。さらに含フッ素ジエンはパーフルオロ化合物であることが好ましい。含フッ素ジエンは 2 種以上を併用することもできる。

含フッ素ジエンとしては、下記式 (1) で表される化合物 (ただし、X は、酸素原子などの 2 値の原子または炭素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキレン基を表す) が好ましい。



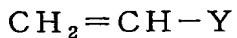
式 (1) で表される化合物としては、特に下記式 (1-1) 及び下記式 (1-2) で表される化合物が好ましい。また、式 (1) で表される化合物におけるフッ素原子の一部は水素原子で置換されていてもよく、フッ素原子以外のハロゲン原子 (特に塩素原子) で置換されていてもよい。



モノエン (モノマー (b)) は 1 個の重合性不飽和基を有する化合物であり、フッ素原子を有していてもよい。その重合性不飽和基はビニル基 ($CH_2=C$ H-)、ビニリデン基 ($CH_2=C=$) またはビニレン基 ($-CH=C=CH-$)

であることが好ましい。フッ素原子を有する化合物の場合にはその重合性不飽和基はフッ素原子を有しないことが好ましい。モノマー (b) は2種以上を併用することもできる。

モノエンとしては下記式で表されるビニル化合物が好ましい。ただし、後述のビニレンカーポネートのような、下記式で表される化合物以外のモノエンも使用できる。



Yは、ブロック化された酸性基もしくはブロック化された酸性基に変換できる基（前駆体基）を有する1価の有機基、または、ブロック化された酸性基もしくはブロック化された酸性基に変換できる基（前駆体基）である。ここにおいて、Yがブロック化された酸性基そのものである場合、そのブロック化された酸性基としてはブロック化されたカルボン酸基などがある。Yが水酸基である場合、後述のようにその水酸基は酸性を示すことより、その水酸基は本発明にいう酸性基である。例えば、Yがブロック化された水酸基そのものである場合、その具体例としては後述のtert-アルキルビニルエーテルにおけるtert-アルキルオキシ基があり、ブロック化された水酸基に変換できる前駆体基である場合、その具体例としては後述のカルボン酸ビニルにおけるアシルオキシ基がある。なお、アシルオキシ基などは前駆体基としてもブロック化された水酸基としても使用できる。

含フッ素ポリマー (A) 中のブロック化された酸性基における酸性基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、パーフルオロアルキル基やアルキル基が2個結合した炭素原子に結合した水酸基、後述するポリマー中の水酸基、アリール基に結合した水酸基などがある。好ましい酸性基は、カルボン酸基、トリフルオロメチル基が2個結合した炭素原子に結合した水酸基、トリフルオロメチル基とメチル基が結合した炭素原子に結合した水酸基、後述するポリマー中の水酸基、及びフェニル基に結合した水酸基である。このアリール基やフェニル

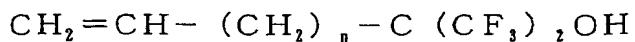
基は置換基を有していてもよく、この置換基としてはハロゲン原子、特にフッ素原子が好ましい。トリフルオロメチル基が2個結合した炭素原子に結合した水酸基（すなわち、1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基の水酸基）、トリフルオロメチル基及びメチル基がそれぞれ1個結合した炭素原子に結合した水酸基（すなわち、1-ヒドロキシ-1-メチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基の水酸基）及びフェニル基に結合した水酸基は、本発明において、特に好ましい酸性基である。

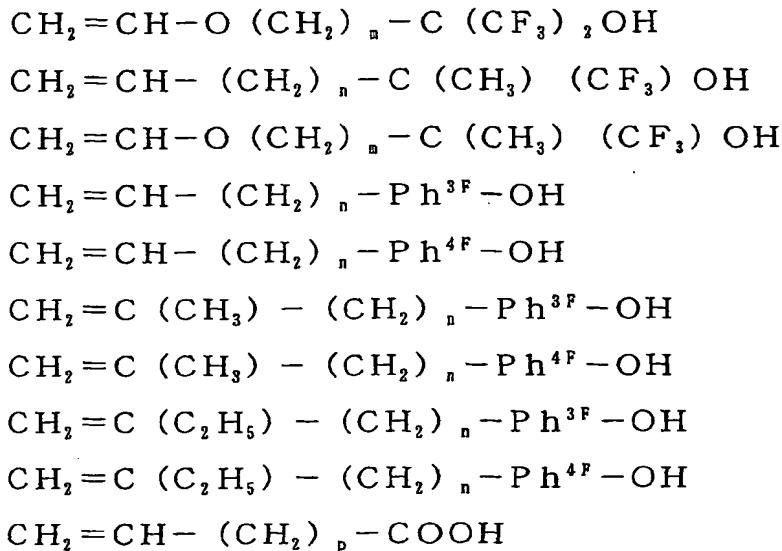
含フッ素ポリマー（A）中のブロック化された酸性基はモノマー（b）から誘導される。例えば、酸性基含有モノマーをモノマー（a）と重合した後その酸性基をブロック化する方法、酸性基含有モノマーの酸性基をあらかじめブロック化した後モノマー（a）と重合する方法などで含フッ素ポリマー（A）が得られる。酸性基含有モノマーとしては、下記式（3）で表される化合物が好ましい。



式（3）において、 R^1 は水素原子または炭素数3以下のアルキル基、 R^2 は単結合または炭素数8以下のアルキレン基、 Z はカルボン酸基、1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1-ヒドロキシ-1-メチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、または1個以上（好ましくは3～4個）のフッ素原子が結合したヒドロキシフェニル基を表し、 k は0または1を表す。 R^1 としては特に水素原子が好ましい。

上記の式（3）で表されるモノマーやその他酸性基を有するモノマーとしてはたとえば以下の化合物が挙げられる。下記式において、 Ph^{3F} はトリフルオロフェニレン基、 Ph^{4F} はテトラフルオロフェニレン基を表わし、それらに結合した水酸基は4位に存在するものとする。 m は2～6の整数、 n は0～8の整数、 p は0～10の整数を表す。





上記以外の酸性基を有するモノマーとしては、たとえば、1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基が結合したノルポルネンなどの酸性基を有する環状モノマー、メタクリル酸等の上記以外の不飽和カルボン酸などがある。

前述の直接法においては、これらの酸性基を予め酸により酸性基を再生することができるプロック化された酸性基としたモノエンをモノマー (b) として環化重合に使用する。また、前述の間接法においては、これらのプロック化されていない酸性基を有するモノエンをモノマー (b) として使用して環化重合した後に、後述するような方法を含む適当なプロック化方法により、酸により酸性基を再生することができるプロック化された酸性基に転換する。

また、間接法として、上記酸性基以外の酸性基に変換しうるモノマー (b) を用いて、含フッ素ポリマー (A) を製造する方法がある。このモノマー (b) は、水酸基に変換しうる前駆体基を有するモノエンであって、その前駆体基から誘導される水酸基は、本来酸性を示す前記のような水酸基以外の水酸基であって、含フッ素ポリマー (A) 中で酸性を示す水酸基である、そのようなモノエンである。このモノエンとしては、カルボン酸ビニルやビニレンカーボ

ポネートなどがある。

例えば、カルボン酸ビニルのモノマー単位を有するポリマーから加水分解で生成するポリマー中の水酸基は通常酸性を示さないが、水酸基が結合した炭素原子の近傍にフッ素原子が結合した炭素原子が存在する場合は、その水酸基は酸性を示す。したがって、例えば $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$ で表されるモノマー (b) の Y が水酸基となりうる 1 値の基である場合、生成する水酸基が結合した炭素原子はポリマーの主鎖のフッ素原子が結合した炭素原子に隣接していることより (前記式 (2) に示す繰り返し単位の化学構造を参照)、その水酸基は酸性を示す。このため、モノマー (b) がアシルオキシ基のような前駆体基を有するモノマーである場合、そのモノマーとしては重合性不飽和基の炭素原子に結合した水酸基を有する化合物であることが好ましい。すなわち、含フッ素ポリマー (A) におけるブロック化された酸性基の好ましい例として、モノエンの重合性不飽和基に由来する炭素原子に直接結合した、ブロック化水酸基がある。よって、このモノマー (b) としては、カルボン酸ビニルやビニレンカーボネートが好ましい。カルボン酸ビニルとしては特に加水分解性の高い、アシルオキシ基の炭素数が 5 以下のカルボン酸ビニルが好ましく、特に酢酸ビニルが好ましい。

モノマー (b) の中に予め存在させることができる、酸によって酸性基を再生することができるブロック化された酸性基の構造としては以下に列挙する構造が好ましい。これらのブロック化された酸性基の構造は、また、上記の間接法により最終的に転換するブロック化された酸性基の構造としても好ましい。

このブロックされた酸性基の構造としては、水酸基の水素原子を、アルキル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環状エーテル基などにより置換した構造が挙げられる。水酸基の水素原子を置換するのに好ましいアルキル基としては、置換基 (アリール基、アルコキシ基など) を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が挙げられる。これらのアルキル基の具体例としては、炭素

数6以下のアルキル基（*tert*-ブチル基など）、全炭素数7～20のアリール基置換アルキル基（ベンジル基、トリフェニルメチル基、*p*-メトキシベンジル基、3,4-ジメトキシベンジル基など）、全炭素数8以下のアルコキシアルキル基（メトキシメチル基、(2-メトキシエトキシ)メチル基、ベンジルオキシメチル基など）が挙げられる。水酸基の水素原子を置換するのに好ましいアルコキシカルボニル基としては、全炭素数8以下のアルコキシカルボニル基があり、*tert*-ブトキシカルボニル基などが挙げられる。水酸基の水素原子を置換するのに好ましいアシル基としては、全炭素数8以下のアシル基があり、ピバロイル基、ベンゾイル基、アセチル基などが挙げられる。水酸基の水素原子を置換するのに好ましい環状エーテル基としては2-テトラヒドロピラニル基などが挙げられる。

水酸基を、酸によって水酸基を再生可能な基によりブロックするためには、アルコール類やカルボン酸またはこれらの活性誘導体などを反応させる。これらの活性誘導体としては、アルキルハライド、酸塩化物、酸無水物、クロル炭酸エステル類、ジアルキルジカーボネート（ジ-*tert*-ブチルジカーボネートなど）、3,4-ジヒドロ-2H-ピランなどが挙げられる。水酸基をブロック化するのに有用な試薬の具体例は、A. J. Pearson及びW. R. Roush編、*Handbook of Reagents for Organic Synthesis: Activating Agents and Protecting Groups*, John Wiley & Sons (1999) に記載されている。

ビニレンカーボネートをモノマー（b）として環化重合した後に加水分解して得られる、隣り合う炭素原子に置換した2つの水酸基を、酸によって水酸基を再生可能な基によりブロックした構造としては、アセタール類をも挙げることができる。このアセタール類の部分構造としては、2つの水酸基の2つの水素原子を、ベンジリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、シクロペンチリデン基、ジ-*tert*-ブチルシリレン基などで置換した構造が挙げられる。

前記のように、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$ で表されるモノマー (b) のYが水酸基となりうる1価の基である場合、生成する水酸基は含フッ素ポリマー中で酸性を示す場合がある。Yが酸により酸性基を再生することができるプロック化された水酸基である場合、このモノマー (b) と含フッ素ジエンとの環化重合により直接含フッ素ポリマー (A) が得られる。このようなモノマー (b) として *tert*-アルキルビニルエーテル、すなわち、*tert*-アルキル基とビニル基が酸素原子を介して結合した化合物がある。

tert-アルキル基としては第3級炭素原子に結合した3個のアルキル基のそれぞれの炭素数が2以下である*tert*-アルキル基が好ましく、例えば $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ などが好ましい。特に好ましいモノマー (b) は*tert*-ブチルビニルエーテルである。

上記モノマー (b) を使用して得られた含フッ素ポリマー (A) 中の*tert*-アルコキシ基は酸により水酸基を再生することができ、生成する水酸基は酸性を示す。*tert*-アルコキシ基のアルキル基部分は通常オレフィンとなって脱離する。例えば、*tert*-ブトキシ基からはイソブチレンが生成する。生成するオレフィンの沸点が低いほど使用されたレジスト組成物の系からの副生物（この場合はオレフィン）の除去が容易である。*tert*-ブチルビニルエーテルは生成するオレフィンの沸点が低いことより他の*tert*-アルキルビニルエーテルより好ましい。また、*tert*-ブチルビニルエーテルを共重合した含フッ素ポリマー (A) は他の含フッ素ポリマー (A) に比較しても、使用されたレジスト組成物の系からの副生物の除去が容易である点で有利である。

含フッ素ポリマー (A) は、その特性を損なわない範囲で、モノマー単位 (a) 及びモノマー単位 (b) 以外の共重合性モノマー、好ましくはラジカル重合性モノマーのモノマー単位を含んでもよい。他のモノマー単位の割合は全

モノマー単位に対し 15 モル% 以下が好ましい。

含フッ素ポリマー (A) におけるモノマー単位 (a) とモノマー単位 (b) とのモル比は、モノマー単位 (a) / モノマー単位 (b) = 25 ~ 50 / 75 ~ 50 であることが好ましい。モノマー単位 (a) の割合がこれより少ないと光線透過率が低下する傾向にあり、モノマー単位 (b) の割合がこれより少ないとかまたはモノマー単位 (a) の割合がこれより高いと現像性が低下する傾向にある。

含フッ素ポリマー (A) の分子量は、後述する有機溶媒に均一に溶解し、基材に均一に塗布できる限り特に限定されないが、通常そのポリスチレン換算数平均分子量は 1000 ~ 10 万が適当であり、好ましくは 2000 ~ 2 万である。数平均分子量が 1000 未満であると、得られるレジストパターンが不良になったり、現像後の残膜率の低下、パターン熱処理時の形状安定性が低下したりする不具合を生じやすい。また数平均分子量が 10 万を超えると組成物の塗布性が不良となったり、現像性が低下したりする場合がある。

含フッ素ポリマー (A) は、所定割合の前記モノマーを重合開始源の下で共重合させることにより得られる。重合開始源としては、重合反応をラジカル的に進行させるものであればなんら限定されないが、例えばラジカル発生剤、光、電離放射線などが挙げられる。特にラジカル発生剤が好ましく、過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩などが例示される。

重合の方法もまた特に限定されるものではなく、モノマーをそのまま重合に供するいわゆるバルク重合、モノマーを溶解するフッ化炭化水素、塩化炭化水素、フッ化塩化炭化水素、アルコール、炭化水素、その他の有機溶剤中で行う溶液重合、水性媒体中で適当な有機溶剤存在下または非存在下に行う懸濁重合、水性媒体に乳化剤を添加して行う乳化重合などが例示される。

重合を行う温度、圧力も特に限定されるものではないが、0 ~ 200 °C の範囲で設定することが好ましく、室温から 100 °C が好ましい。圧力は 10 MP

a 以下の範囲が好ましく用いられ、3 MPa以下の範囲が特に好ましい。

光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物（B）としては、通常の化学增幅型レジスト材に使用されている酸発生化合物が採用可能である。すなわち、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、アリールフェニルジアゾニウム塩、トリアルキルスルホニウム塩、のようなオニウム塩、トリクロロメチル-*s*-トリアジン類などが挙げられる。

（C）成分の有機溶媒は（A）、（B）両成分を溶解するものであれば特に限定されるものではない。メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、プロピレンギリコールモノメチルエーテル、プロピレンギリコールモノエチルエーテル等のグリコールモノアルキルエーテル類、プロピレンギリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等のグリコールモノアルキルエーテルエステル類などが挙げられる。

本発明のレジスト組成物における各成分の割合は、通常含フッ素ポリマー

（A）100質量部に対し酸発生化合物（B）0.1～20質量部及び有機溶媒（C）50～2000質量部が適当である。好ましくは、含フッ素ポリマー（A）100質量部に対し酸発生化合物（B）0.1～10質量部及び有機溶媒（C）100～1000質量部である。

本発明のレジスト組成物には塗布性の改善のために界面活性剤、酸発生パターンの調整のために含窒素塩基性化合物、基材との密着性を向上させるために接着助剤、組成物の保存性を高めるために保存安定剤等を目的に応じ適宜配合できる。また本発明のレジスト組成物は、各成分を均一に混合した後0.2～2 μ mのフィルターによって濾過して用いることが好ましい。

本発明のレジスト組成物をシリコーンウエハなどの基板上に塗布乾燥することによりレジスト膜が形成される。塗布方法には回転塗布、流し塗布、ロール

塗布等が採用される。形成されたレジスト膜上にパターンが描かれたマスクを介して光照射が行われ、その後現像処理がなされパターンが形成される。

照射される光線としては、波長436 nmのg線や波長365 nmのi線等の紫外線、波長248 nmのKrFレーザー光、波長193 nmのArFレーザー光、波長157 nmのF₂レーザー光等の遠紫外線や真空紫外線、及びX線が挙げられる。本発明のレジスト組成物は、特に波長200 nm以下の紫外線（ArFレーザー光やF₂レーザー光：以下これらを短波長紫外線という）が光源として使用される用途に有用なレジスト組成物である。

現像処理液としては、各種アルカリ水溶液が適用される。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、トリエチルアミン等が例示できる。

＜実施例＞

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例にのみに限定されるものではない。まず実施例に先立ち本発明で使用したポリマーの合成例を示す。なお、R113はトリクロロトリフルオロエタン（有機溶媒）、PTFEはポリテトラフルオロエチレンを表す。

（合成例1）

脱気した攪拌機付きの内容積0.2リットルのステンレス製オートクレーブに、R113を150 g仕込み、CF₂=CFCF₂CF=CF₂（以下モノマー1と略記する）23.6 g、CH₂=CHCH₂C（CF₃）₂OCOC（CH₃）₃（以下モノマー2と略記する）25.2 g、10質量%のジイソプロピルペーオキシジカーボネートのR113溶液10 mlを導入し40℃に昇温し、重合を開始した。5時間反応させた後、オートクレーブを室温まで冷却後、ポリマー溶液を取り出した。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させ、洗浄後50℃にて真空乾燥を行い、7.5 gの含フッ素ポリマ

一を得た。

得られたポリマーの組成はモノマー1単位／モノマー2単位=35/65 (モル%) であった。得られたポリマーの分子量をGPCで測定したところ、ポリスチレン換算数平均分子量は5200であった。

(合成例2)

脱気した攪拌機付きの内容積0.2リットルのステンレス製オートクレーブに、R113を150g仕込み、 $\text{CF}_3 = \text{CFOCF} = \text{CF}_2$ (以下モノマー3と略記する) 41.0g、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3) \text{OCOC}$ (CH_3)₃ (以下モノマー4と略記する) 25.2g、10質量%のジイソプロピルバーオキシジカーボネートのR113溶液10m1を導入し、40℃に昇温し、重合を開始した。5時間反応させた後、オートクレーブを室温まで冷却後、ポリマー溶液を取り出した。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させ、洗浄後50℃にて真空乾燥を行い、9.8gの含フッ素ポリマーを得た。

得られたポリマーの組成はモノマー3単位／モノマー4単位=34/66 (モル%) であった。得られたポリマーの分子量をGPCで測定したところ、ポリスチレン換算数平均分子量は7500であった。

(合成例3)

脱気した攪拌機付きの内容積0.2リットルのステンレス製オートクレーブに、R113を150g及び炭酸カリウム1.5gを仕込み、「モノマー1」24.3g、 $\text{CH}_2 = \text{CHO} \text{C}(\text{CH}_3)_3$ (以下モノマー5と略記する) 25.3g、10質量%のジイソプロピルバーオキシジカーボネートのR113溶液10m1を導入し、40℃に昇温し、重合を開始した。7時間反応させた後、オートクレーブを室温まで冷却後、ポリマー溶液を取り出した。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させ、洗浄後50℃にて真空乾燥を行い、15.8gの含フッ素ポリマーを得た。

得られたポリマーの組成はモノマー1単位／モノマー5単位=30／70(モル%)であった。得られたポリマーの分子量をG P Cで測定したところ、ポリスチレン換算数平均分子量は11500であった。

(合成例4)

脱気した攪拌機付きの内容積0.2リットルのステンレス製オートクレーブに、R113を150g仕込み、「モノマー1」23.6g、酢酸ビニル19.1g、10質量%のジイソプロピルバーオキシジカルボネートのR113溶液10mlを導入し40℃に昇温し、重合を開始した。5時間反応させた後、オートクレーブを室温まで冷却後、ポリマー溶液を取り出した。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させ、洗浄後50℃にて真空乾燥を行い、5.5gの含フッ素ポリマーを得た。

得られたポリマーの組成は「モノマー1」単位／酢酸ビニル単位=38／62(モル%)であった。得られたポリマーの分子量をG P Cで測定したところ、ポリスチレン換算数平均分子量は9200であった。

ポリマーを3gをテトラヒドロフラン30gに溶解し、水酸化ナトリウム10質量%含有するエタノール溶液25mlと混合後、室温で48時間攪拌し、その後希塩酸で中和した。IRスペクトルにてカルボニル基の消失と水酸基の生成を確認後、ポリマーを単離乾燥した。

その後ポリマー3gをN,N-ジメチルアセトアミド10gに溶解し、この溶液の中にジ-tert-ブチルジカルボネート4.6gを加え、かき混ぜて完全に溶解したのち、かき混ぜながらトリエチルアミン2.1gを約1分間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま約3時間かき混ぜた。次いで、得られた溶液に対して20倍量の純水を加え、かき混ぜて水酸基がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換された含フッ素ポリマーを析出させた。該析出物を純水で洗浄、脱水、乾燥して、水酸基がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換された含フッ素ポリマー5.1gを得た。

(合成例 5 ~ 6)

モノマー 1 とモノマー 2 を使用し、表 1 記載の仕込み比率とする以外は合成例 1 と同じ方法で含フッ素ポリマーを製造した。得られたポリマー量、ポリマー中のモノマー 1 の単位とモノマー 2 の単位の組成比（モノマー 1 の単位／モノマー 2 の単位のモル比で表す）、得られたポリマーの分子量を表 1 に示す。

(表 1)

	モノマー 1	モノマー 2	ポリマー量	組成比	分子量
合成例 5	33.0 g	15.2 g	5.0 g	49/51	4800
合成例 6	14.2 g	35.4 g	4.1 g	31/69	6200

実施例 1

合成例 1 で合成した含フッ素ポリマー 100 質量部とトリメチルスルホニウムトリフレート 5 質量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 700 質量部に溶解させ、孔径 0.1 μm の PTFE 製フィルターを用いろ過してレジスト用の組成物を製造した。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト組成物を回転塗布し塗布後 80 °C で 2 分間加熱処理して、膜厚 0.3 μm のレジスト膜を形成した。この膜の吸収スペクトルを紫外可視光光度計で測定したところ 193 nm の透過率は 72 % であった。

窒素置換した露光実験装置内に、上記のレジスト膜を形成した基板を入れ、その上に石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させた。そのマスクを通じて ArF レーザー光を照射し、その後 100 °C で 2 分間露光後ベークを行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (0.15 質量%) で、23 °C で 3 分間行い、続けて 1 分間純水で洗浄した。その結果、露光量 20 mJ/cm² でレジスト膜の露光部のみが現像液に溶解除去され、ポジ型の 0.25 μm ラインアンドスペースパターンが得られた。

実施例 2 ~ 6

合成例 2～6 で合成した含フッ素ポリマーを用い、実施例 1 と同様の方法で実施した。その結果を表 2 に示す。

(表 2)

	含フッ素ポリマー	透過率 (%) (波長 193nm)	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μ m)	現像性
実施例 2	合成例 2	78	20	0.25	良好
実施例 3	合成例 3	78	25	0.23	良好
実施例 4	合成例 4	65	22	0.22	良好
実施例 5	合成例 5	71	18	0.25	良好
実施例 6	合成例 6	68	22	0.19	良好

実施例 7

実施例 1～6 のレジスト膜のエッチング耐性を測定した。結果を表 3 に示す。

(表 3)

レジスト膜	エッチング耐性
実施例 1	○
実施例 2	◎
実施例 3	◎
実施例 4	○
実施例 5	○
実施例 6	◎

エッチング耐性：アルゴン／オクタフルオロシクロブタン／酸素混合ガスプラズマによりエッチング速度を測定し、ノボラック樹脂を 1 としたとき、1.

2未満のものを◎、 1. 2より大で1. 5未満のもを○、 1. 5より大を×とした。

＜産業上の利用の可能性＞

本発明のレジスト組成物は、化学增幅型レジストとして特に短波長紫外線に対する透明性、ドライエッチング性に優れ、さらに感度、解像度、平坦性、耐熱性等に優れたレジストパターンを容易に形成できる。

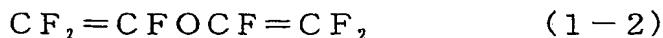
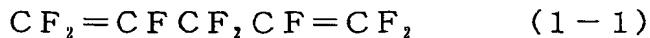
請求の範囲

1. 含フッ素ジエンとモノエンの各1分子が環化重合した構造として表される繰り返し単位を有し、該繰り返し単位中のモノエン単位が酸により酸性基を再生することができるブロック化された酸性基を有する含フッ素ポリマー (A)、光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物 (B) 及び有機溶媒 (C) を含むことを特徴とするレジスト組成物。
2. ブロック化された酸性基が、水酸基がブロック化された1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基または水酸基がブロック化された1-ヒドロキシ-1-メチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基である、請求項1に記載のレジスト組成物。
3. ブロック化酸性基が、モノエンの重合性不飽和基に由来する炭素原子に直接結合したブロック化された水酸基である、請求項1に記載のレジスト組成物。
4. 含フッ素ジエンが式(1)で表される化合物である、請求項1、2または3に記載のレジスト組成物。



ただし、Xは、酸素原子などの2価の原子または炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基を表す。

5. 含フッ素ジエンが式(1-1)または式(1-2)で表される化合物である、請求項4に記載のレジスト組成物。



6. モノエンが、 $CH_2 = CH - Y$ で表されるビニル化合物 (Yは、ブロック化された酸性基もしくはブロック化された酸性基に変換できる基を有する1価の有機基、または、ブロック化された酸性基もしくはブロック化された酸性基

に変換できる基、を表す)である、請求項1に記載のレジスト組成物。

7. 含フッ素ポリマー(A)が、含フッ素ジエンと、水酸基がブロック化された1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基または水酸基がブロック化された1-ヒドロキシ-1-メチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基を有するモノエンとを環化重合させて得られる含フッ素ポリマーである、請求項1に記載のレジスト組成物。

8. 含フッ素ポリマー(A)が、含フッ素ジエンと、カルボン酸ビニルまたはビニレンカーボネートとを環化重合させ、得られたポリマーを加水分解反応に供し、次いでポリマー中の生成した水酸基を酸によって水酸基に再生することができる基でブロックして得られる含フッ素ポリマーである、請求項1に記載のレジスト組成物。

9. 含フッ素ポリマー(A)が、含フッ素ジエンとtert-アルキルビニルエーテルとを環化重合させて得られる含フッ素ポリマーである、請求項1に記載のレジスト組成物。

10. 光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物(B)がオニウム塩である、請求項1に記載のレジスト組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F 7/039, C08F 236/20, C08F 214/18, H01L 21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F 7/00-7/42, C08F 214/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	JP 2001-133979 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 May, 2001 (18.05.01), Claims 1 to 4, 8 (Family: none)	1-10
P, Y	JP 2001-154362 A (Central Glass Co., Ltd.), 08 June, 2001 (08.06.01), Claims 1 to 12 (Family: none)	1-10
A	JP 63-238115 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 04 October, 1988 (04.10.88), Claims; working example (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"B"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 August, 2001 (22.08.01)

Date of mailing of the international search report
04 September, 2001 (04.09.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' G03F 7/039, C08F 236/20, C08L 214/18, H01L 21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' G03F 7/00 - 7/42, C08L 214/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, Y	JP 2001-133979 A (信越化学工業株式会社), 18. 5月. 2001 (18. 05. 01), 【請求項1】～【請求項4】，【請求項8】 (ファミリーなし)	1-10
P, Y	JP 2001-154362 A (セントラル硝子株式会社), 8. 6月. 2001 (08. 06. 01), 【請求項1】～【請求項12】 (ファミリーなし)	1-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 08. 01

国際調査報告の発送日

04.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山鹿 勇次郎

2M 9223



電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	J P 63-238115 A (旭硝子工業株式会社), 4. 10月. 1988 (04. 10. 88), 特許請求の範囲, [実施例] (ファミリーなし)	1-10

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)